






COMPOSITION FOR ORGANIC ANTI-REFLECTIVE FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Patent number: JP2002105137
Publication date: 2002-04-10
Inventor: HONG SUNG-EUN; JUNG MIN-HO; JUNG JAE-CHANG; JUN SUU RII; BAIK KI-HO
Applicant: HYNIX SEMICONDUCTOR INC
Classification:
- international: C08F220/36; C08F220/40; G03F7/09; C08F220/00; G03F7/09; (IPC1-7): C08F220/36; C09D5/32; C09D133/00; G03F7/11; H01L21/027; C08F220/36; C08F220/26; C08F220/32
- european: C08F220/36; C08F220/40; G03F7/09A
Application number: JP20010200453 20010702
Priority number(s): KR200000037273 20000630

Also published as:

 US6582883 (B2)
 US2002093069 (A1)
 GB2364315 (A)
 DE10133716 (A1)
 CN1185268C (C)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002105137

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic anti-reflective film which uses a specific polymer in a process for forming superfine patterns, can form the stable superfine patterns, while removing the changes in standing waves and reflection due to the changes of the optical properties and photoresist thickness of a lower film layer on a wafer and the change in CD due to the lower film, and further can freely adjust the k value of the organic anti-reflective film as well as increase the yield of the product. **SOLUTION:** The organic anti-reflective polymer characterized by having a structure of the chemical formula [1]. The method for producing the polymer. The anti-reflective film composition containing the organic anti-reflective polymer, and the method for producing the anti-reflective film with the composition.

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

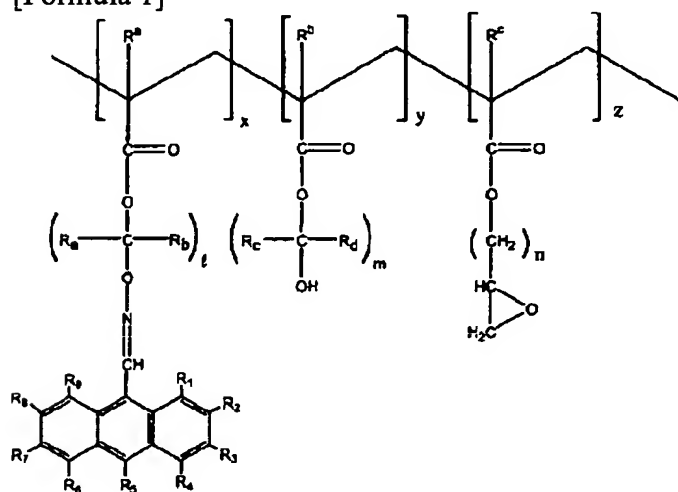
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The compound which has the structure of the chemical formula [-izing 1] shown below.

[Formula 1]



(Among a formula, in hydrogen or a methyl group, R_a or R_d and R_1 thru/or R_9 , the alkyl of -H, -OH, -OCOCH₃, -COOH, -CH₂OH or a carbon number 1 thru/or the permutation of 5, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain or alkoxy alkyl, and l , m and n show y, and the constant of 1-5, x , and z show [R_a thru/or R_C] the mole ratio of 0.01-0.99, respectively.) [Claim 2] the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 -- setting -- R_a and R_b -- respectively -- hydrogen and R_C -- a methyl group, R_a or R_d and R_1 thru/or R_9 -- respectively -- hydrogen, and l , m and n -- respectively -- 2, 2, 1, x , and y and z -- respectively -- 0.5 and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl acrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate].

[Claim 3] the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 -- setting -- R_a -- hydrogen, and R_b and R_C -- respectively -- a methyl group, R_a or R_d and R_1 thru/or R_9 -- respectively -- hydrogen, and l , m and n -- respectively -- 2, 2, 1, x , and y and z -- respectively -- 0.5 and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl acrylate (2-hydroxyethyl methacrylate)-glycidyl methacrylate].

[Claim 4] the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 -- setting -- R_a and R_C -- respectively -- a methyl group and R_b -- hydrogen, R_a or R_d and R_1 thru/or R_9 -- respectively -- hydrogen, and l , m and n -- respectively -- 2, 2, 1, x , and y and z -- respectively -- 0.5 and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl methacrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate].

[Claim 5] the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 -- setting -- R_a and R_b -- respectively -- a methyl group and R_C -- hydrogen, R_a or R_d and R_1 thru/or R_9 --

respectively -- hydrogen, and l, m and n -- respectively -- 2, 2, 1, x, and y and z -- respectively -- 0.5 and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl methacrylate (2-hydroxyethyl methacrylate)-glycidyl acrylate].

[Claim 6] the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 -- setting -- Ra and RC -- respectively -- a methyl group and Rb hydrogen, Ra or Rd and R1 thru/or R9 -- respectively -- hydrogen, and l, m and n -- respectively -- 2, 3, 1, x, and y and z -- respectively -- 0.5 and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl methacrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate] -- [Claim 7] the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 -- setting -- Ra and Rb -- respectively -- hydrogen and RC -- a methyl group, Ra or Rd and R1 thru/or R9 -- respectively -- hydrogen, and l, m and n -- respectively -- 3, 2, 1, x, and y and z -- respectively -- 0.5 and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.2 -- [anthracene methyl imine propylacrylate (4-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate].

[Claim 8] the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 -- setting -- Ra and RC -- respectively -- hydrogen and Rb -- a methyl group, Ra or Rd and R1 thru/or R9 -- respectively -- hydrogen, and l, m and n -- respectively -- 3, 2, 1, x, and y and z -- respectively -- 0.5 and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.2 -- [anthracene methyl imine propylacrylate (2-hydroxyethyl methacrylate)-glycidyl acrylate].

[Claim 9] the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 -- setting -- Ra and Rb -- respectively -- hydrogen and RC -- hydrogen, Ra or Rd and R1 thru/or R9 -- respectively -- hydrogen, and l, m and n -- respectively -- 3, 3, 1, x, and y and z -- respectively -- 0.5 and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.2 -- [anthracene methyl imine propylacrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate].

[Claim 10] the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 -- setting -- Ra -- respectively -- hydrogen, and Rb and RC -- a methyl group, Ra or Rd and R1 thru/or R9 -- respectively -- hydrogen, and l, m and n -- respectively -- 3, 3, 1, x, and y and z -- respectively -- 0.5 and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.2 -- [anthracene methyl imine propylacrylate (3-hydroxypropyl methacrylate)-glycidyl methacrylate].

[Claim 11] the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 -- setting -- Ra and Rb -- respectively -- hydrogen and RC -- a methyl group, Ra or Rd and R1 thru/or R9 -- respectively -- hydrogen, and l, m and n -- respectively -- 3, 4, 1, x, and y and z -- respectively -- 0.5 and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.2 -- [anthracene methyl imine propylacrylate (4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methacrylate].

[Claim 12] the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 -- setting -- Ra -- hydrogen, and Rb and RC -- respectively -- a methyl group, Ra or Rd and R1 thru/or R9 -- respectively -- hydrogen, and l, m and n -- respectively -- 4, 2, 1, x, and y and z -- respectively -- 0.5 and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.2 -- [anthracene methyl imine butyl acrylate (2-hydroxyethyl methacrylate)-glycidyl methacrylate].

[Claim 13] The manufacture approach of the compound according to claim 1 characterized by putting in and carrying out the polymerization reaction of the initiator after making 9-anthracene MECHIRUIMIN alkyl acrylate system monomer, a hydroxyalkyl acrylate system monomer, and a glycidyl alkyl acrylate system monomer react in a solvent.

[Claim 14] Said solvent is the manufacture approach according to claim 13 characterized by the gap chosen from the group who consists of a tetrahydrofuran, toluene, benzene, a methyl ethyl ketone, and dioxane, or using one or more sorts.

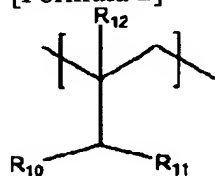
[Claim 15] Said initiator is the manufacture approach according to claim 13 characterized by the gap chosen from the group who consists of 2 and 2'-azobisisobutyronitril, an acetyl peroxide, peroxidation lauryl, and t-peroxidation butyl, or using one or more sorts.

[Claim 16] Said polymerization reaction is the manufacture approach according to claim 13 characterized by being carried out at 50 thru/or 90 degrees C.

[Claim 17] The constituent of the antireflection film characterized by including both either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 1], and either of the compounds

which have the structure of the following chemical formula [-izing 2].

[Formula 2]



(R10 and R11 show branched chain or the alkoxy group of C1-C10 by which the straight chain permutation was carried out among a top type, and R12 shows hydrogen or a methyl group, respectively.)

[Claim 18] Either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 1], and either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 2] are included. Furthermore, an anthracene, 9-anthracene methanol, 9-anthracene carbonitrile, 9-anthracene carboxylic acid, dithranol, 1 and 2, 10-anthra cent RIORU, An anthra flavone acid, 9-anthra aldehyde oxime, 9-anthra aldehyde, 2-amino-7-methyl-5-iodine - 5H-[1] benzo[2 and 3-PIRANO b] pyridine-3-carbonitrile, 1-aminoanthraquinone and anthraquinone-2-carboxylic acid, 1, 5-dihydroxyanthraquinone, an anthrone, 9-anthryl trifluoromethyl ketone, The constituent of the gap chosen from the group who consists of 9-alkyl anthracene derivative, a 9-carboxyl anthracene derivative, and a 1-carboxyl anthracene derivative, or the antireflection film containing one or more sorts of compounds according to claim 17.

[Claim 19] After dissolving either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 1], and either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 2] in an organic solvent, Independently this solution Or an anthracene, 9-anthracene methanol, 9-anthracene carbonitrile, 9-anthracene carboxylic acid, Dithranol, 1 and 2, 10-anthra cent RIORU, an anthra flavone acid, 9-anthra aldehyde oxime, 9-anthra aldehyde, 2-amino-7-methyl-5-iodine - 5H-[1] benzo[2 and 3-PIRANO b] pyridine-3-carbonitrile, 1-aminoanthraquinone and anthraquinone-2-carboxylic acid, 1, 5-dihydroxyanthraquinone, an anthrone, 9-anthryl trifluoromethyl ketone, After filtering the gap chosen from the group who consists of 9-alkyl anthracene derivative, a 9-carboxyl anthracene derivative, and a 1-carboxyl anthracene derivative, or the solution which added one or more compounds, The manufacture approach of the antireflection film characterized by applying to a lower layer and subsequently coming to carry out postbake.

[Claim 20] Said organic solvent is the manufacture approach according to claim 19 characterized by being chosen from the group who consists of ethyl-3-ethoxy propionate, methyl-3-methoxy propionate, a cyclohexanone, and propylene glycol methyl ether acetate, using this organic solvent, and using said solvent in 200 - 5000% of the weight of the amount of antireflection film resin.

[Claim 21] The temperature at the time of postbake is the manufacture approach according to claim 19 characterized by being 100-300 degrees C.

[Claim 22] The semiconductor device characterized by being manufactured using either of the constituents of an antireflection film according to claim 17 or 18.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the organic acid-resisting compound which can overly be used at the time of formation of a detailed pattern and its manufacture approach of 64M, 256M, 1G, and 4GDRAM especially about the organic substance for acid resisting from which the echo of a lower membrane layer can be prevented and the standing wave (standing wave) by change of the thickness of light and the photoresist itself which uses the photoresist for lithography which used 248nm KrF and 193nm ArF can overly be removed in a detailed pattern formation process. Moreover, this invention relates to the constituent, the antireflection film using this, and its manufacture approach of acid resisting containing such organic reflective *****.

[0002]

[Description of the Prior Art] With the formation process of a detailed pattern, fluctuation of CD (critical dimension) by the standing wave by fluctuation of the optical property of the lower membrane layer on a wafer and dimming film thickness, reflective notching (reflectivenotching), and the diffracted light and the reflected light from the lower film overly takes place impossibly among the production process of a semi-conductor. Therefore, installation of the antireflection film which introduces the organic substance which absorbs light good in the wavelength range of the light used in the source of exposure, and enables it to prevent an echo by the lower membrane layer has been proposed.

[0003] An antireflection film is classified into an inorganic system antireflection film and an organic system antireflection film according to the class of matter used, or is classified into an absorbent-system antireflection film and an interference system antireflection film according to the device (mechanism). In the formation process of the detailed pattern using I-line (I-line) of 365nm wavelength, the inorganic system antireflection film was mainly used, as absorbent system, TiN and non-fixed form carbon (Amorphous C) have been used, and SiON has mainly been used as an interference system.

[0004] Although SiON has overly mainly been used as an inorganic system with the formation process of a detailed pattern, since the matter which controls the interference actual condition in 193nm using KrF light which is the light source was not announced yet in the case of the inorganic system antireflection film, efforts to use an organic system compound as an antireflection film continue in recent years.

[0005] An organic antireflection film requires the following basic conditions.

[0006] The phenomenon in which a solvent dissolves and a photoresist separates should not happen in the case of process application in the first place. It needs to be designed so that the shaping film may make the structure of cross linkage for that purpose, and a chemical must not arise as a by-product at this time.

[0007] There must not be no receipts and payments of a chemical second like the acid to an antireflection film or an amine. It is because there is an inclination which a footing (footing) phenomenon produces if undercutting (undercutting) will occur on the underside of a pattern if an acid shifts from the antireflection film, and a base like an amine shifts.

[0008] Since an etching process can be effectively performed [third] as a mask using a photoresist layer, the antireflection film must have a quick etch rate compared with a upside photoresist layer.

[0009] According to the fourth, the antireflection film should fully achieve the duty as an antireflection film also with the thin film as much as possible.

[0010] Moreover, the polymer with which the existing organic antireflection film contained the chromophore in the first place, the cross linking agent (single molecule object) which carries out each-other bridge formation of this, and an additive (heat strange oxidizer), Or although crosslinking reaction is [second] itself possible and it can roughly distinguish with two kinds of gestalten, the polymer containing a chromophore, and an additive (heat strange oxidizer) Since the content of a chromophore is decided by the ratio designed at the time of a polymerization reaction, accommodation of k value is almost impossible for the organic antireflection film of two kinds of said gestalten, and in order to change k value, it has the trouble which must be compounded further.

[0011]

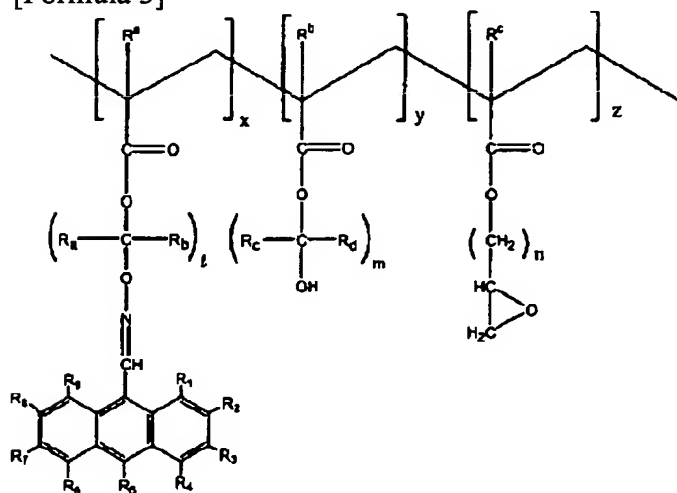
[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to solve the above-mentioned trouble, this invention has the object in offering the new polymer for antireflection films and its manufacture approach, and the antireflection film which used said polymer and its manufacture approach.

[0012]

[Means for Solving the Problem] In this invention, the basic structure expression of the compound used with an organic antireflection film was expressed with the following chemical formula [-izing 3] and the chemical formula [-izing 4].

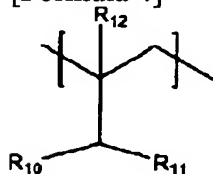
[0013]

[Formula 3]



[0014]

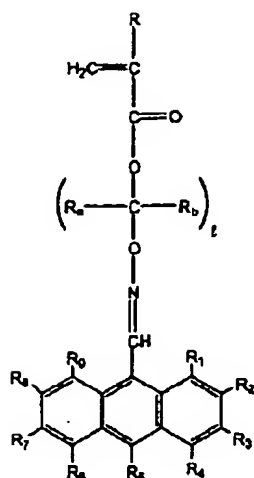
[Formula 4]



[0015] Moreover, in order to manufacture said chemical formula [-izing 3], this invention offers the compound expressed with the following chemical formula [-izing 5].

[0016]

[Formula 5]



[0017] Ra and RC during a top type [-izing 3] thru/or [-izing 5], respectively Hydrogen or a methyl group, Ra Rd and R1 thru/or R9, respectively -H, -OH, -OCOCH₃, -COOH, - The alkyl of CH₂OH or a carbon number 1 thru/or the permutation of 5, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain or alkoxy alkyl, and l, m and n show y, and the constant of 1-5, x, and z show the mole ratio of 0.01-0.99, respectively. Moreover, R10 and R11 show branched chain or the alkoxy group of C1-C10 by which the straight chain permutation was carried out, and R12 shows hydrogen or a methyl group, respectively.

[0018] After carrying out the polymerization of the acrolein (METO) and manufacturing the Pori (METO) acrolein, as a result of being manufactured, the compound of said chemical formula [-izing 4] makes an object react with a side chain or the carbon number 1 by which the principal chain permutation was carried out thru/or the alkyl alcohol of 10, and is manufactured.

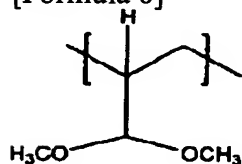
[0019] the bottom of the vacua after melting an acrolein (METO) to an organic solvent and adding a polymerization initiator first in more detail here -- the temperature of 60 thru/or 70 degrees C -- the result 4 thru/or after 6 hours carried out the polymerization reaction -- an object -- a side chain or the carbon number 1 by which the principal chain permutation was carried out thru/or the alkyl alcohol of 10 -- a trifluoromethyl sulfenic acid -- a catalyst -- carrying out -- ordinary temperature -- 20 -- or it is made to react for 30 hours and manufactures.

[0020] The organic solvent in said manufacture process A tetrahydrofuran (THF), A cyclohexanone, dimethyl formamide, dimethyl SARUHOKISHIDO, It is desirable to mix and use either which was chosen from the group who consists of dioxane, a methyl ethyl ketone, benzene, toluene, and Zylene, or one or more sorts. A polymerization initiator It is desirable to use whether it is the gap chosen from the group who consists of 2 and 2-azobisisobutyronitril (AIBM), a benzoyl peroxide, an acetyl peroxide, peroxidation lauryl, t-butyl par acetate, t-peracetic-acid butyl, and G t-peroxidation butyl. Moreover, as for said carbon number 1 thru/or the alkyl alcohol of 10, it is desirable to use a methanol or ethanol.

[0021] As for the compound of said chemical formula [-izing 4], it is desirable to use whether it is the gap chosen from the group who consists of a compound of the following chemical formula [-izing 6] thru/or a chemical formula [-izing 9].

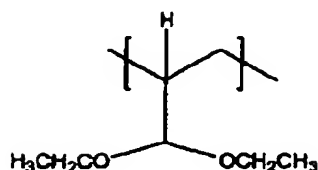
[0022]

[Formula 6]



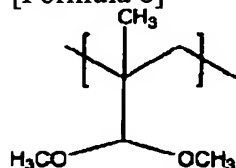
[0023]

[Formula 7]



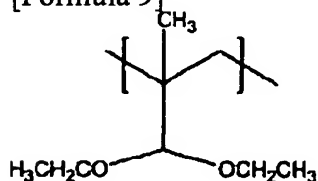
[0024]

[Formula 8]



[0025]

[Formula 9]



[0026] Under existence of other polymers which have an alcoholic radical, and an acid, hardening is very good and the compound of said chemical formula [-izing 6] thru/or a chemical formula [-izing 9] occurs.

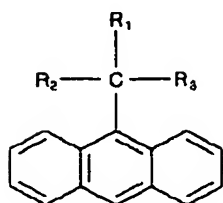
[0027] The compound expressed with said chemical formula [-izing 3] concerning this invention 9-anthracene MECHIRUIMIN alkyl acrylate system monomer and a hydroxyalkyl acrylate system monomer, After making a glycidyl acrylate system monomer react in a solvent, the polymerization reaction of the initiator is put in and carried out, and it manufactures. At this time said solvent It is desirable the gap chosen from the group who can use a common organic solvent and consists of a tetrahydrofuran, toluene, benzene, a methyl ethyl ketone, and dioxane, or to use one or more sorts. Moreover, as for an initiator, it is desirable to use whether it is the gap chosen from the group who consists of 2 and 2'-azobisisobutyronitril, an acetyl peroxide, and t-peroxidation butyl. Moreover, as for an account polymerization reaction, it is desirable to be carried out at 50 thru/or 90 degrees C, and, as for the mole ratio of each monomer, 0.01-0.99 are desirable.

[0028] Furthermore, the constituent of the antireflection film characterized by this invention including either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 3], and either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 4] is offered.

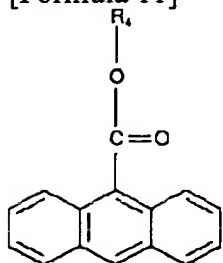
[0029] Furthermore, this invention includes either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 3] again, and either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 4]. An anthracene, 9-anthracene methanol, 9-anthracene carbonitrile, 9-anthracene carboxylic acid, dithranol, 1 and 2, 10-anthra cent RIORU, An anthra flavone acid, 9-anthra aldehyde oxime, 9-anthra aldehyde, 2-amino-7-methyl-5-iodine - 5H-[1] benzo[2 and 3-PIRANO b] pyridine-3-carbonitrile, 1-aminoanthraquinone and anthraquinone-2-carboxylic acid, 1, 5-dihydroxyanthraquinone, an anthrone, 9-anthryl trifluoromethyl ketone, 9-alkyl anthracene derivative of the following chemical formula [-izing 10], The constituent of the gap chosen from the group who consists of a 9-carboxyl anthracene derivative of the following chemical formula [-izing 11] and a 1-carboxyl anthracene derivative of the following chemical formula [-izing 12], or an antireflection film including one or more sorts of compounds is offered.

[0030]

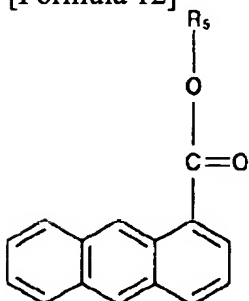
[Formula 10]



[0031]
[Formula 11]



[0032]
[Formula 12]



[0033] ** [there are not the inside of a top type and R1] R5 shows the alkyl or alkoxy alkyl of -H, -OH, -CH₂OH or a carbon number 1 thru/or the permutation of 5, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain, respectively.

[0034] Furthermore, after this invention dissolved either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 3], and either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 4] in the organic solvent, After filtering the gap be independent or choose this solution from said anthracene derivative group, or the solution which added one or more sorts of compounds and applying to a lower layer, the antireflection film characterized by carrying out hard baking subsequently and manufacturing is offered. At this time, as for said organic solvent, it is desirable for it to be chosen from the group who consists of ethyl-3-ethoxy propionate, methyl-3-methoxy propionate, a cyclohexanone, and propylene glycol methyl ether acetate, to use this organic solvent, and to use 200 - 5000% of the weight of the amount of antireflection-film resin with said solvent, and, as for the temperature at the time of hard baking, it is desirable that it is 100-300 degrees C.

[0035] Furthermore, the semiconductor device characterized by offering this invention again using either of the constituents of the antireflection film concerning this invention is offered.

[0036] This invention constituted as mentioned above compounded the monomer with a chromophore with a large absorbance so that absorption might break out well on the wavelength whose very thing of a polymer is 248nm first. Moreover, in order to give the moldability of the organic antireflection film, airtightness, and solubility-proof, an epoxy group is introduced after coating so that crosslinking reaction can occur at the time of postbake, and the 1st polymer (compound which has the structure of said chemical formula [-izing 3]) of the macromolecule which can construct a bridge by this is compounded. Moreover, the 2nd polymer (compound which has the structure of a chemical formula [-izing 4]) of the new macromolecule which can react with the alcoholic radical in resin and can have a

crosslinking bond is compounded, and it mixes with said 1st polymer, and enables it to form a bridge formation object by thermal reaction.

[0037] Since especially the cross linking agents used by this invention were designed so that efficiency might be maximum-ized in crosslinking reaction with the gestalt of a polymer, they can adjust k value of an organic antireflection film freely by adjusting the ratio of the 1st polymer.

[0038] Moreover, the antireflection-film resin of this invention has good solubility to all the solvents of a hydrocarbon system, and has the solubility-proof in which any solvents are not dissolved at the time of postbake. Furthermore, since it undercutting and a footing not only do not occur, but was formed especially with the giant molecule of an acrylate system at the time of formation of a pattern, etch selectivity was made to increase by having a good etch rate compared with the photoresist film at the time of etching.

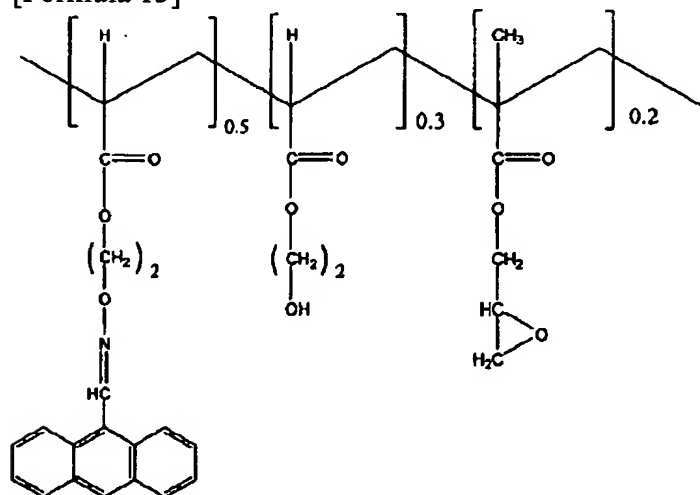
[0039]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the suitable example of this invention is explained. This example does not limit the access range of this invention, and is merely shown as instantiation.

[0040] Example 1: Manufacture of Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] [0041] 0.5 mols of 9-anthracene methyl imine ethyl acrylate monomers, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate) glycidyl methacrylate like-izing 13]] will be obtained (yield: 80%).

[0042]

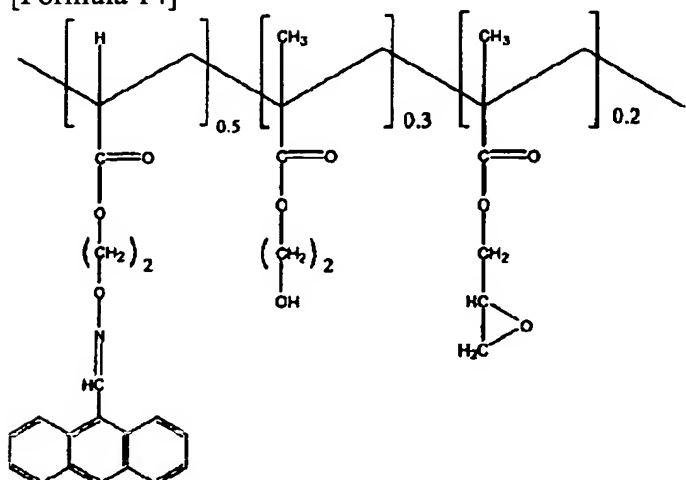
[Formula 13]



[0043] Example 2: Manufacture of Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate (2-hydroxyethyl methacrylate)-glycidyl methacrylate] [0044] 0.5 mols of 9-anthracene methyl imine ethyl acrylate monomers, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl methacrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate-(2-hydroxyethyl methacrylate) glycidyl methacrylate like-izing 14]] will be obtained (yield: 85%).

[0045]

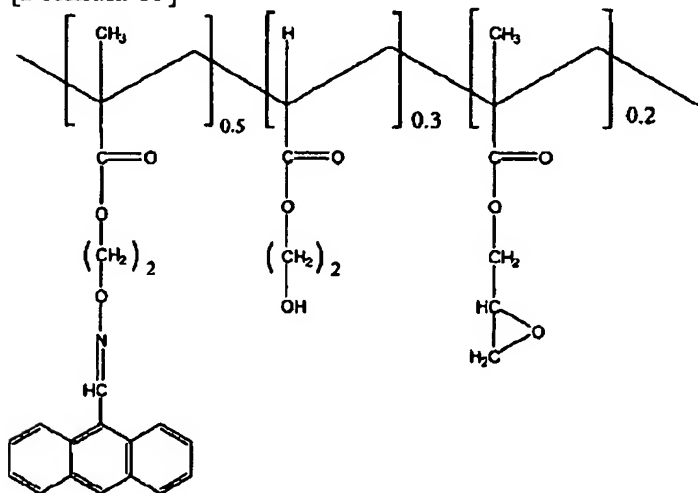
[Formula 14]



[0046] Example 3: Manufacture of Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] [0047] 0.5 mols of 9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate monomers, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate) glycidyl methacrylate like-izing 15]] will be obtained (yield: 85%).

[0048]

[Formula 15]

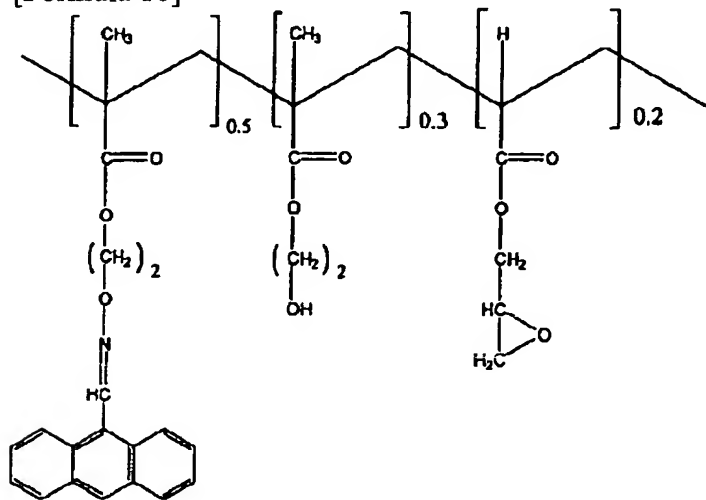


[0049] Example 4: Manufacture of Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate (2-hydroxyethyl methacrylate)-glycidyl acrylate] [0050] 0.5 mols of 9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate monomers, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl methacrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori

[9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate-(2-hydroxyethyl methacrylate) glycidyl methacrylate like-izing 16]] will be obtained (yield: 86%).

[0051]

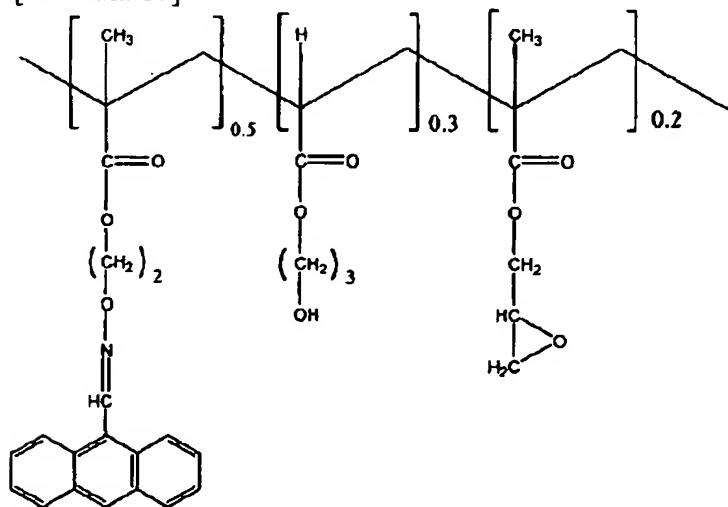
[Formula 16]



[0052] Example 5: Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate] Manufacture [0053] 0.5 mols of 9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate monomers, 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate) glycidyl methacrylate like-izing 17]] will be obtained (yield: 82%).

[0054]

[Formula 17]

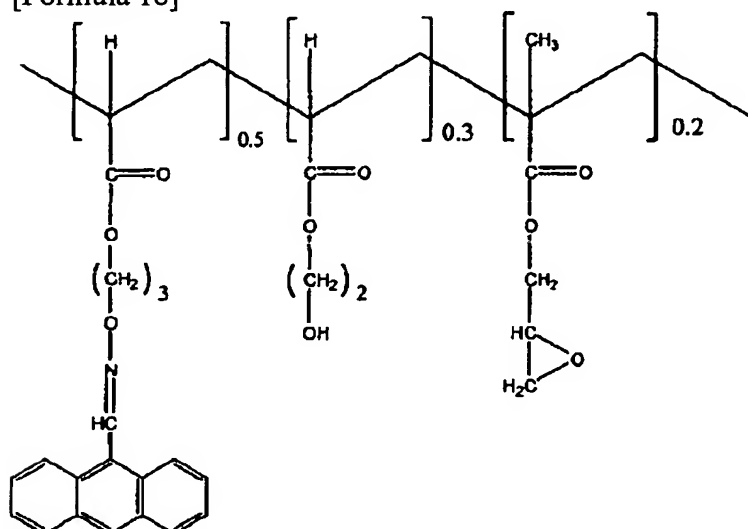


[0055] Example 6: Manufacture of Pori [9-anthracene methyl imine propylacrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] [0056] 0.5 mols of 9-anthracene methyl imine propylacrylate monomers, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril,

said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine propylacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate) glycidyl methacrylate like-izing 18]] will be obtained (yield: 79%).

[0057]

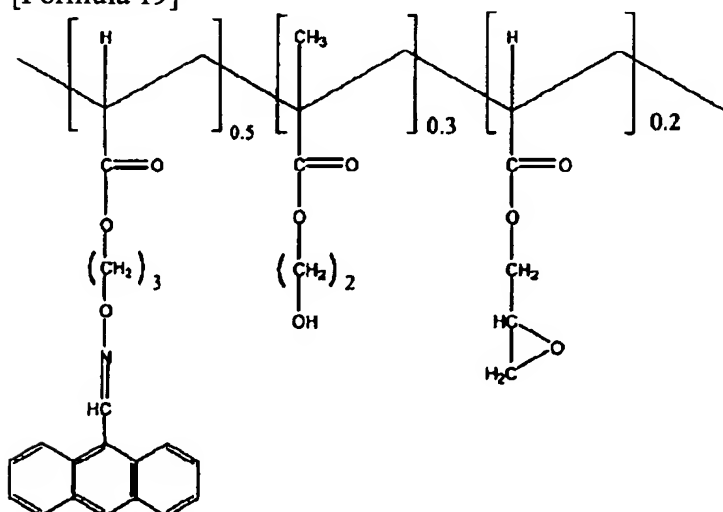
[Formula 18]



[0058] Example 7: Manufacture of Pori [9-anthracene methyl imine propylacrylate (2-hydroxyethyl methacrylate)-glycidyl acrylate] [0059] 0.5 mols of 9-anthracene methyl imine propylacrylate monomers, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl methacrylate, and 0.2 mols of glycidyl acrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1 g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine propylacrylate-(2-hydroxyethyl methacrylate) glycidyl acrylate like-izing 19]] will be obtained (yield: 78%).

[0060]

[Formula 19]

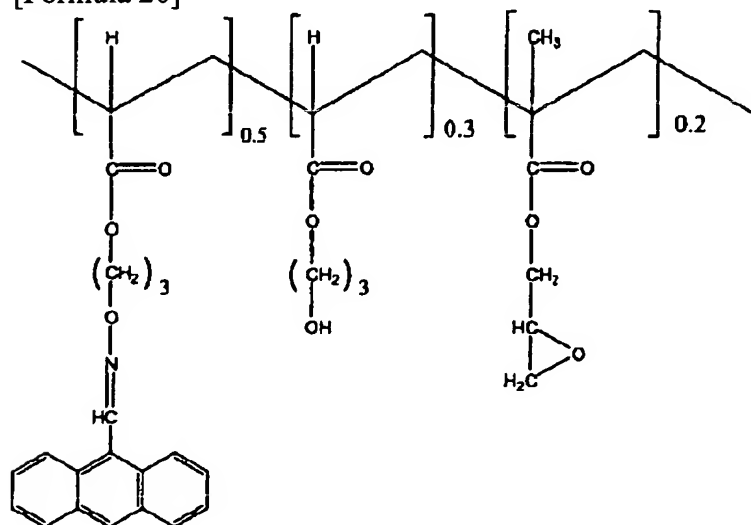


[0061] Example 8: Manufacture of Pori [9-anthracene methyl imine propylacrylate (3-hydroxypropyl

acrylate)-glycidyl methacrylate] [0062] 0.5 mols of 9-anthracene methyl imine propylacrylate monomers, 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate) glycidyl methacrylate like-izing 20]] will be obtained (yield: 74%).

[0063]

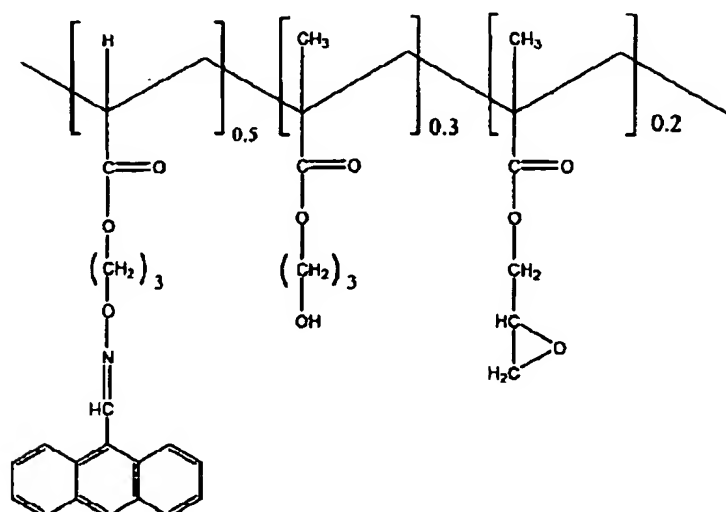
[Formula 20]



[0064] Example 9: Manufacture of Pori [9-anthracene methyl imine propylacrylate (3-hydroxypropyl methacrylate)-glycidyl methacrylate] [0065] 0.5 mols of 9-anthracene methyl imine propylacrylate monomers, 0.3 mols of 3-hydroxypropyl methacrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate-(3-hydroxypropyl methacrylate) glycidyl methacrylate like-izing 21]] will be obtained (yield: 80%).

[0066]

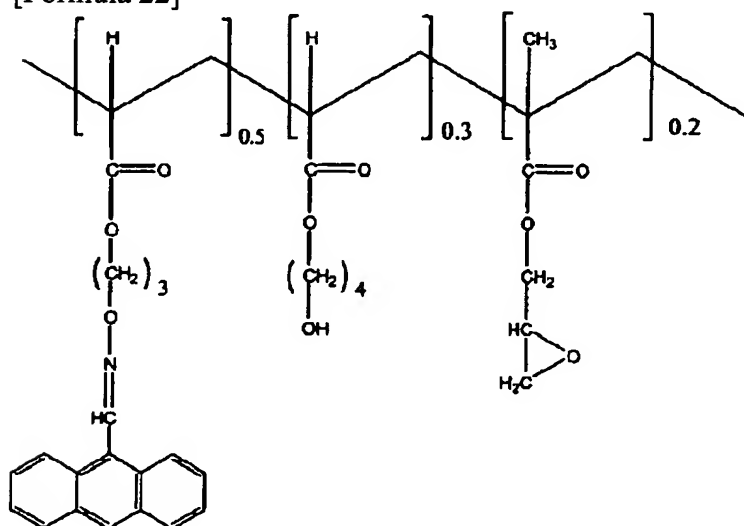
[Formula 21]



[0067] Example 10: Manufacture of Pori [9-anthracene methyl imine propylacrylate (4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methacrylate] [0068] 0.5 mols of 9-anthracene methyl imine propylacrylate monomers, 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine propylacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate) glycidyl methacrylate like-izing 22]] will be obtained (yield: 76%).

[0069]

[Formula 22]

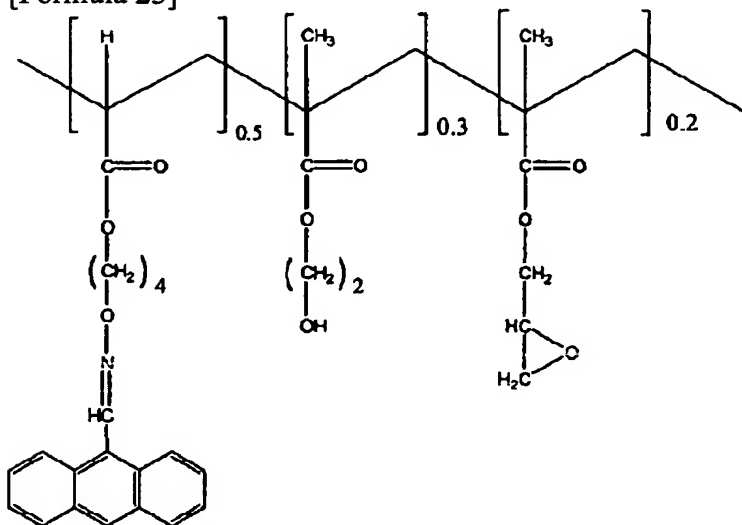


[0070] Example 11: Manufacture of Pori [9-anthracene methyl imine butyl acrylate (2-hydroxyethyl methacrylate)-glycidyl methacrylate] [0071] 0.5 mols of 9-anthracene methyl imine butyl acrylate monomers, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl methacrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori

[9-anthracene methyl imine butyl acrylate-(2-hydroxyethyl methacrylate) glycidyl methacrylate like-izing 23]] will be obtained (yield: 79%).

[0072]

[Formula 23]



[0073] Example 12: Manufacture of an antireflection film [0074] Either of the polymers (resin) manufactured by the example 1 which has the structure of the above-mentioned chemical formula [-izing 3] thru/or 11, and either of the polymers which have the structure of a chemical formula [-izing 4] are dissolved in the solvent of propylene glycol methyl ether acetate. The gap which be independent in this solution or be chosen as it from said anthracene derivative group, or ** which adds one or more sorts of additives [0.1 - 30% of the weight of], and is melted thoroughly. then, the wafer by which filtered this solution, and applied on the wafer and coating was carried out -- 100-300 degrees C -- 10 - 1000 seconds -- between hard baking is carried out. Then, the actinolite is applied on the formed antireflection film and the formation process of a detailed pattern is overly performed.

[0075]

[Effect of the Invention] As mentioned above, since the cross linking agent used by this invention was designed so that efficiency might be maximum-ized in crosslinking reaction with the gestalt of a polymer, it can adjust k value of an organic antireflection film freely by adjusting the ratio of the 1st polymer.

[0076] Moreover, since the epoxy group is contained including the monomer with a chromophore with a large absorbance so that absorption may break out on the wavelength whose very thing of a polymer is 248nm, the antireflection film resin of this invention can construct a bridge.

[0077] Furthermore, the antireflection-film resin of this invention has good solubility to all the solvents of a hydrocarbon system, and has the solubility-proof in which any solvents are not dissolved at the time of postbake. Furthermore, since it undercutting and a footing set and there is not only nothing, but was formed especially with the giant molecule of an acrylate system at the time of formation of a pattern, etch selectivity was made to increase by having a good etch rate compared with the photoresist film at the time of etching.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105137

(P2002-105137A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 220/36		C 0 8 F 220/36	2 H 0 2 5
C 0 9 D 5/32		C 0 9 D 5/32	4 J 0 3 8
133/00		133/00	4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G 0 3 F 7/11	5 0 3 5 F 0 4 6
H 0 1 L 21/027		(C 0 8 F 220/36	
審査請求 有 請求項の数22 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-200453(P2001-200453)

(22) 出願日 平成13年7月2日(2001.7.2)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 0 - 3 7 2 7 3

(32) 優先日 平成12年6月30日(2000.6.30)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 501171995

株式会社ハイニックスセミコンダクター
大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136
- 1

(72) 発明者 サン ユン ホン

大韓民国 ギュンギードー セオナンーシ
ブンダンーグ イマエードン 141 プ
ーンリム アパートメント 506-404

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

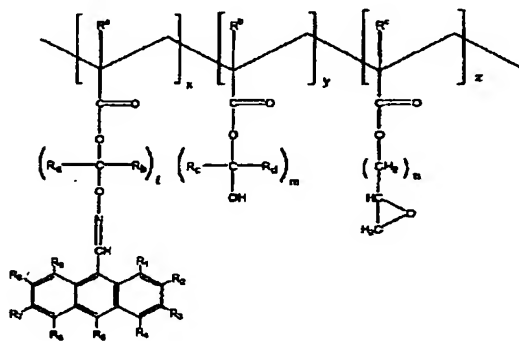
(54) 【発明の名称】 有機反射防止膜の組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特定の重合体を超微細パターン形成工程における反射防止膜で使用し、ウェーハ上の下部膜層の光学的性質及びフォトレジスト厚さの変動による定在波、反射及び下部膜によるCD変動を除去して、安定した超微細パターンが形成できて、製品の収率が増大できるだけでなく、また有機反射防止膜のk値が自由に調節できる反射防止膜を提供する。

【解決手段】 以下の化学式【化1】の構造を有することを特徴とする有機反射防止重合体及びその合成方法、前記有機反射防止重合体を含む反射防止膜の組成物、これを利用した反射防止膜の製造方法である。

【化1】

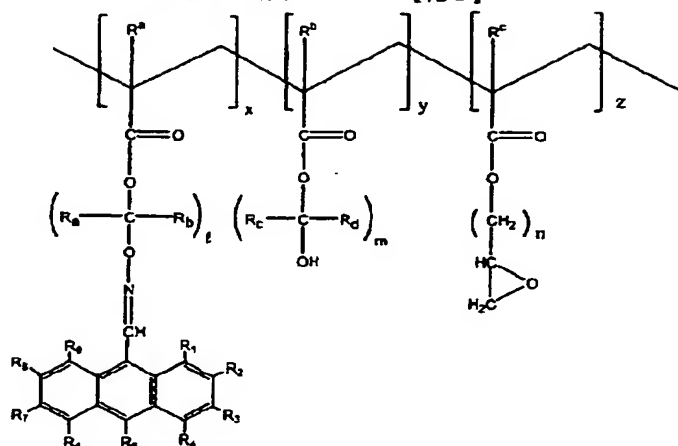


【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下に示す化学式【化1】の構造を有す *

*る化合物。

【化1】



(式中、 R^a ないし R^c は水素またはメチル基、 R_a ないし R_d 、 R_1 ないし R_9 はそれぞれ $-H$ 、 $-OH$ 、 $-OCOCH_3$ 、 $-COOH$ 、 $-CH_2OH$ 、または炭素数1ないし5の置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖のアルキルまたはアルコシアルキル、 l 、 m 、 n はそれぞれ1～5の定数、 x 、 y 、 z はそれぞれ0.01～0.99のモル比をそれぞれ示す。)

【請求項2】 請求項1に記載の化学式【化1】で表される化合物において、 R^a 、 R^b はそれぞれ水素、 R^c はメチル基、 R_a ないし R_d 、 R_1 ないし R_9 はそれぞれ水素、 l 、 m 、 n はそれぞれ2、2、1、 x 、 y 、 z はそれぞれ0.5、0.3、0.2である請求項1に記載のポリ[アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメタクリレート]。

【請求項3】 請求項1に記載の化学式【化1】で表される化合物において、

R^a は水素、 R^b 、 R^c はそれぞれメチル基、 R_a ないし R_d 、 R_1 ないし R_9 はそれぞれ水素、 l 、 m 、 n はそれぞれ2、2、1、 x 、 y 、 z はそれぞれ0.5、0.3、0.2である請求項1に記載のポリ[アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメタクリレート]。

【請求項4】 請求項1に記載の化学式【化1】で表される化合物において、

R^a 、 R^c はそれぞれメチル基、 R^b は水素、 R_a ないし R_d 、 R_1 ないし R_9 はそれぞれ水素、 l 、 m 、 n はそれぞれ2、2、1、 x 、 y 、 z はそれぞれ0.5、0.3、0.2である請求項1に記載のポリ[アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメタクリレート]。

【請求項5】 請求項1に記載の化学式【化1】で表される化合物において、

R^a 、 R^b はそれぞれメチル基、 R^c は水素、 R_a ないし R_d 、 R_1 ないし R_9 はそれぞれ水素、 l 、 m 、 n はそれぞれ

れ2、2、1、 x 、 y 、 z はそれぞれ0.5、0.3、0.2である請求項1に記載のポリ[アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメタクリレート]。

【請求項6】 請求項1に記載の化学式【化1】で表される化合物において、

R^a 、 R^c はそれぞれメチル基、 R^b は水素、 R_a ないし R_d 、 R_1 ないし R_9 はそれぞれ水素、 l 、 m 、 n はそれぞれ2、3、1、 x 、 y 、 z はそれぞれ0.5、0.3、0.2である請求項1に記載のポリ[アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート(3-ヒドロキシプロピルメタクリレート)-グリシジルメタクリレート]。

【請求項7】 請求項1に記載の化学式【化1】で表される化合物において、

R^a 、 R^b はそれぞれ水素、 R^c はメチル基、 R_a ないし R_d 、 R_1 ないし R_9 はそれぞれ水素、 l 、 m 、 n はそれぞれ3、2、1、 x 、 y 、 z はそれぞれ0.5、0.3、0.2である請求項1に記載のポリ[アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート(4-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメタクリレート]。

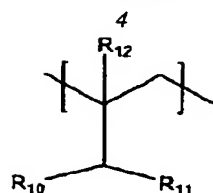
【請求項8】 請求項1に記載の化学式【化1】で表される化合物において、

R^a 、 R^c はそれぞれ水素、 R^b はメチル基、 R_a ないし R_d 、 R_1 ないし R_9 はそれぞれ水素、 l 、 m 、 n はそれぞれ3、2、1、 x 、 y 、 z はそれぞれ0.5、0.3、0.2である請求項1に記載のポリ[アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメタクリレート]。

【請求項9】 請求項1に記載の化学式【化1】で表される化合物において、

R^a 、 R^b はそれぞれ水素、 R^c は水素、 R_a ないし R_d 、 R_1 ないし R_9 はそれぞれ水素、 l 、 m 、 n はそれぞれ3、3、1、 x 、 y 、 z はそれぞれ0.5、0.3、0.2である請求項1に記載のポリ[アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート(3-ヒドロキシプロピ

【化2】



【請求項 20】 前記有機溶媒は、エチル 3-エトキシプロピオネート、メチル 3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなるグループから選択され、該有機溶媒を使用して、前記溶媒を反射防止膜樹脂の 200

～5000重量%の量で使用することを特徴とする請求項19に記載の製造方法。

【請求項21】 ハードベーク時の温度は、100～300℃であることを特徴とする請求項19に記載の製造方法。

【請求項22】 請求項17または18に記載の反射防止膜の組成物のいずれかを使用して製造されたことを特徴とする半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は248nm KrFおよび193nm ArFを用いたリソグラフィ用フォトリソグロフを使用する超微細パターン形成工程において、下部膜層の反射を防止して光およびフォトリソグロフ自体の厚さの変化による定在波 (standing wave) を除去することができる反射防止用有機物質に関し、特に、64M、256M、1G、4GDRAMの超微細パターンの形成時に使用できる有機反射防止化合物およびその製造方法に関する。また、本発明はこのような有機反射防止化合物を含む反射防止の組成物と、これを用いた反射防止膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体の製造工程中、超微細パターンの形成工程ではウェーハ上の下部膜層の光学的性質および減光膜厚さの変動による定在波、反射ノッチング (reflectivenotching) と、下部膜からの回折光および反射光によるCD (critical dimension) の変動が不可避に起こる。したがって、露光源で使用する光の波長帯において光を良好に吸収する有機物質を導入して下部膜層で反射を防止できるようにする反射防止膜の導入が提案されて来た。

【0003】 反射防止膜は使用される物質の種類によって無機系反射防止膜と有機系反射防止膜に区分するか、その機構 (mechanism) によって吸収系反射防止膜と干渉系反射防止膜に分類する。365nm波長のI線 (I-line) を用いた微細パターンの形成工程では主に無機系反射防止膜が使用され、吸収系としてはTiNおよび無定型カーボン (Amorphous C) が、干渉系としては主にSiONが使用されて来た。

【0004】 KrF光を用いる超微細パターンの形成工程では主に無機系としてSiONが使用されて来たが、無機系反射防止膜の場合は光源である193nmにおける干渉現状を制御する物質がまだ発表されていなかった

ので、近年では、反射防止膜として有機系化合物を使用する努力が続いている。

【0005】 有機反射防止膜は次のような基本条件を要する。

【0006】 第一に、工程適用の際、フォトリソグロフが溶媒によって溶解されて剥がれる現象が起こらないこと。そのためには成形膜が架橋構造をなすように設計される必要があり、この時副産物として化学物質が生じてはならない。

10 【0007】 第二に、反射防止膜への酸またはアミンのような化学物質の出入りがあってはならない。万一、反射防止膜から酸が移行すれば、パターンの下面にアンダーカッティング (undercutting) が発生し、アミンのような塩基が移行すれば、フットイング (footing) 現象が生ずる傾向があるからである。

【0008】 第三に、フォトリソグロフ層をマスクとして利用してエッチングプロセスを効果的に行い得るために、反射防止膜は上部のフォトリソグロフ層に比べて速いエッチング速度を持たなければならない。

20 【0009】 第四に、従って、反射防止膜はできるだけ薄膜でも十分に反射防止膜として役目を果たすべきである。

【0010】 また、既存の有機反射防止膜は、第一に、発色団を含有した重合体と、これを互い架橋させる架橋剤 (単分子物) 及び添加剤 (熱変酸化剤)、または、第二に、自ら架橋反応が可能で発色団を含有した重合体及び添加剤 (熱変酸化剤) の2種類の形態で大きく区別できるが、前記2種類の形態の有機反射防止膜は重合反応時に設計された比率によって発色団の含有量が決まるので、k値の調節がほとんど不可能であり、k値を変化させるためには更に合成しなければならない問題点がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 前述の問題点を解決するために本発明は、新規な反射防止膜用重合体及びその製造方法と、前記重合体を用いた反射防止膜及びその製造方法を提供することにその目的がある。

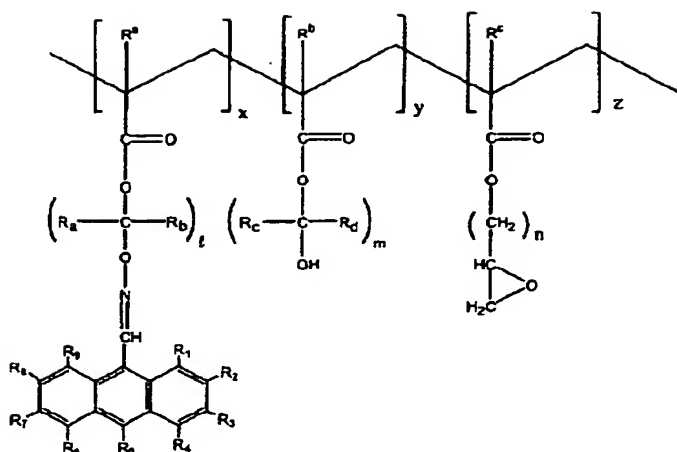
【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明において、有機反射防止膜で使われる化合物の基本構造式を下記化学式

【化3】 及び化学式 【化4】 に表した。

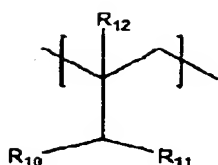
【0013】

【化3】



【0014】

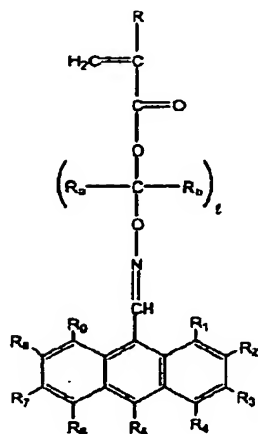
【化4】



【0015】また、前記化学式【化3】を製造するために本発明は、下記化学式【化5】で表される化合物を提供する。

【0016】

【化5】



【0017】上式【化3】ないし【化5】中、R^a、R^cはそれぞれ水素またはメチル基、R_aないしR_d、R₁ないしR₉はそれぞれ-H、-OH、-OCOCH₃、-COOH、-CH₂OH、または炭素数1ないし5の置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖のアルキルまたはアルコキアルキル、l、m、nはそれぞれ1～5の定数、x、y、zはそれぞれ0.01～0.99のモル比をそれぞれ示す。また、R₁₀およびR₁₁はそれぞれ分岐鎖若しくは直鎖置換されたC₁～C₁₀のアルコキシ基、R₁₂は水素またはメチル基を示す。

【0018】前記化学式【化4】の化合物は、(メト)ア

クロレインを重合させてポリ(メト)アクロレインを製造した後、製造された結果物を側鎖または主鎖置換された炭素数1ないし10のアルキルアルコールと反応させて製造する。

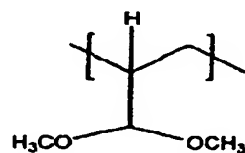
【0019】より詳しくは、まず、(メト)アクロレインを有機溶媒に溶かして、ここに重合開始剤を添加した後、真空状態で60ないし70℃の温度で4ないし6時間の間、重合反応させた後、その結果物に側鎖または主鎖置換された炭素数1ないし10のアルキルアルコールを、トリフルオロメチルスルフェン酸を触媒として常温で20ないし30時間反応させて製造する。

【0020】前記製造過程における有機溶媒は、テトラヒドロフラン(THF)、シクロヘキサノン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルサルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、ベンジン、トルエン及びザイレンからなるグループから選択されたいずれかまたは1種以上を混合して使用することが好ましく、重合開始剤は、2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウリル、t-ブチルパーアセート、t-過酢酸ブチル及びジ-t-過酸化ブチルからなるグループから選択されたいずれかを使用することが好ましい。また、前記炭素数1ないし10のアルキルアルコールはメタノールまたはエタノールを使用することが好ましい。

【0021】前記化学式【化4】の化合物は下記化学式【化6】ないし化学式【化9】の化合物からなるグループから選択されたいずれかを使用することが好ましい。

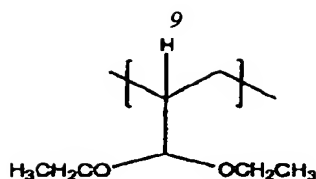
【0022】

【化6】



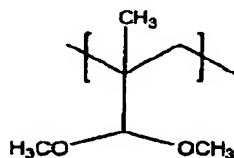
【0023】

【化7】



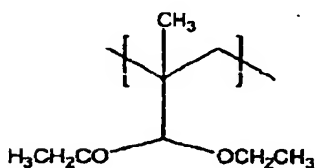
【0024】

【化8】



【0025】

【化9】



【0026】前記化学式【化6】ないし化学式【化9】の化合物はアルコール基を有する他の重合体と酸の存在下で硬化が非常によく起きる。

【0027】本発明に係る前記化学式【化3】に表される化合物は、9-アントラセンメチルイミンアルキルアクリレート系単量体と、ヒドロキシアリルアクリレート系単量体と、グリシジルアクリレート系単量体とを溶媒中で反応させた後、開始剤を入れて重合反応させて製造し、この時、前記溶媒は、一般的な有機溶媒が使用することができ、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、メチルエチルケトン及びジオキサンからなるグループから選択されたいずれか1種以上を使用することが好ましい。また、開始剤は、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、t-過酸化ブチルからなるグループから選択されたいずれかを使用することが好ましい。また、記重合反応は、50ないし90℃で行われることが好ましくて、各単量体のモル比は0.01~0.99が好ましい。

【0028】更に、本発明は、前記化学式【化3】の構造を有する化合物の中のいずれかと、前記化学式【化4】の構造を有する化合物の中のいずれかを含むことを特徴とする反射防止膜の組成物を提供する。

【0029】更に、本発明は、また前記化学式【化3】の構造を有する化合物の中のいずれかと前記化学式【化4】の構造を有する化合物の中のいずれかを含め、アントラセン、9-アントラセンメタノール、9-アントラセンカルボニトリル、9-アントラセンカルボキシル酸、ジトラノール、1, 2, 10-アントラセントリオール、アントラフラボン酸、9-アントラアルデヒドオキシム、9-アントラアルデヒド、2-アミノ-7-メチ

(6)

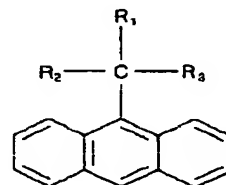
特開2002-105137

10

ル-5-沃素-5H-[1]ベンゾピラノ[2, 3-b]ピリジン-3-カルボニトリル、1-アミノアントラキノ、アントラキノ-2-カルボキシル酸、1, 5-ジヒドロキシアントラキノ、アントロン、9-アントリルトリフルオロメチルケトン、下記化学式【化10】の9-アルキルアントラセン誘導体、下記化学式【化11】の9-カルボキシルアントラセン誘導体及び下記化学式【化12】の1-カルボキシルアントラセン誘導体からなるグループから選択されたいずれか1種以上の化合物を含めている反射防止膜の組成物を提供する。

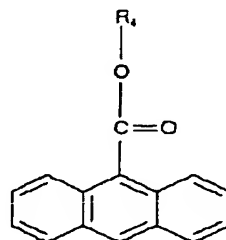
【0030】

【化10】



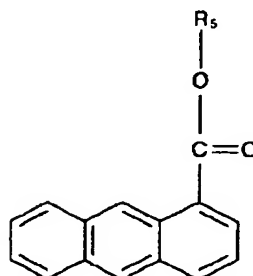
【0031】

20 【化11】



【0032】

【化12】



【0033】上式中、R₁ないし R₅はそれぞれ-H、-OH、-CH₂OH、または炭素数1ないし5の置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖のアルキルまたはアルコキシアリルを示す。

【0034】更に、本発明は、前記化学式【化3】の構造を有する化合物の中のいずれかと前記化学式【化4】の構造を有する化合物の中のいずれかを有機溶媒に溶解させた後、この溶液を単独でまたは前記アントラセン誘導体グループから選択されたいずれか1種以上の化合物を添加した溶液を濾過し、下部層に塗布した後、次いでハードベキングして製造することを特徴とする反射防止膜を提供する。この時、前記有機溶媒は、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロ

ピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなるグループから選択され、該有機溶媒を使用して、前記溶媒で反射防止膜樹脂の200～5000重量%の量を使用することが好ましくて、ハードベーク時の温度は100～300℃であることが好ましい。

【0035】更に、本発明はまた、本発明に係る反射防止膜の組成物のいずれかを使用して提供されたことを特徴とする半導体素子を提供する。

【0036】前述のように構成された本発明は、まず重合体の自体が248nmの波長で吸収がよく起きるように吸光度が大きい発色団を有した単量体を合成した。また、有機反射防止膜の成形性、気密性、耐溶解性を与えるためにコーティングの後、ハードベーク時架橋反応が起きることができるようエポキシ基を導入し、これによって、架橋できる高分子の第1の重合体（前記化学式【化3】の構造を有する化合物）を合成する。また、樹脂内のアルコール基と反応して架橋結合を持つことができる新たな高分子の第2の重合体（化学式【化4】の構造を有する化合物）を合成して、前記第1の重合体と共に混合して熱反応により架橋物を形成できるようにしたものである。

【0037】特に、本発明で用いた架橋剤らは、重合体の形態で架橋反応において効率性が極大化されるように設計したので、第1の重合体の比率を調節することによって、有機反射防止膜のk値を自由に調節することが可能である。

【0038】また、本発明の反射防止膜樹脂は、ハイドロカーボン系の全ての溶媒に対して良好な溶解性を持っており、ハードベーク時にはいかなる溶媒でも溶解され*

*ない耐溶解性を持っている。更に、パターン形成時、アンダーカット及びフーチングが起きないだけでなく、特にアクリレート系の高分子で形成されているので、エッチング時フォトリソ膜に比べて良好なエッチング速度を持つことによって、エッチング選択比を増加させた。

【0039】

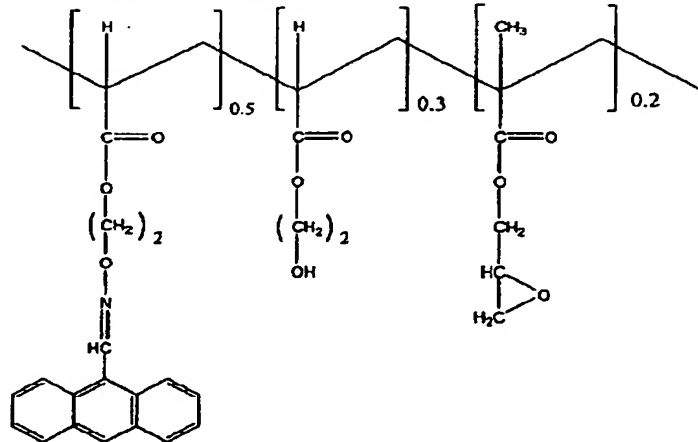
【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施例について説明する。本実施例は本発明の権利範囲を限定するものではなく、ただ例示として提示されたものである。

【0040】実施例1：ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルアクリレート(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]の製造

【0041】9-アントラセンメチルイミンエチルアクリレート単量体0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g～3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5～20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式【化13】のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルアクリレート(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率：80%)。

【0042】

【化13】



【0043】実施例2：ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルアクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメタクリレート]の製造

【0044】9-アントラセンメチルイミンエチルアクリレート単量体0.5モル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。

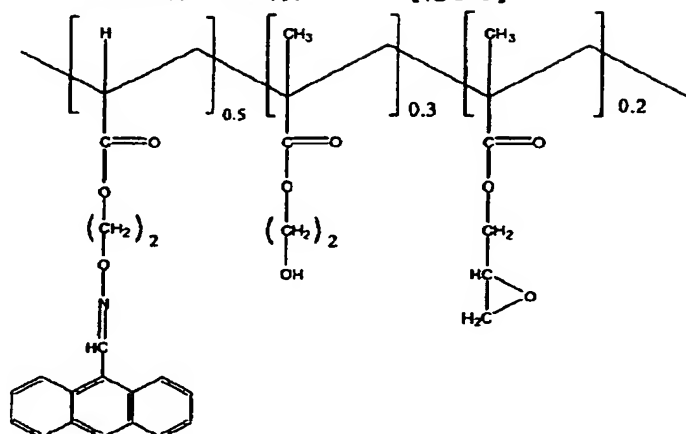
続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g～3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5～20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式【化1

4] のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルアクリレート (2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメタクリレート]の樹脂が得られる(収

*率:85%)。

【0045】

【化14】



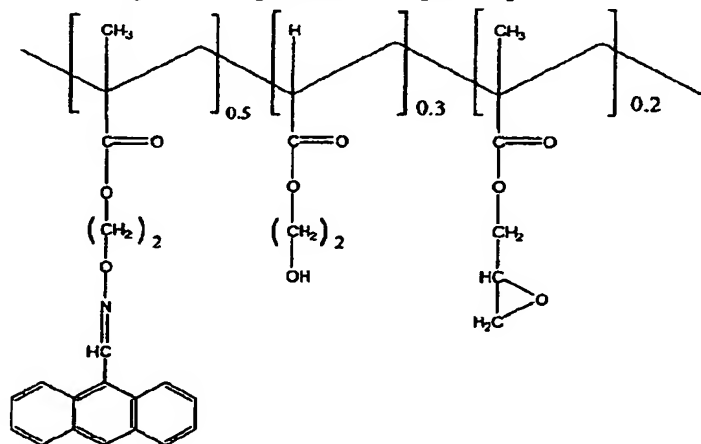
【0046】実施例3：ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]の製造

【0047】9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート単量体0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを撹拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3.0g入れ※

※た後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式【化15】のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:85%)。

【0048】

【化15】



【0049】実施例4：ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルアクリレート]の製造

【0050】9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート単量体0.5モル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを撹拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3.0g

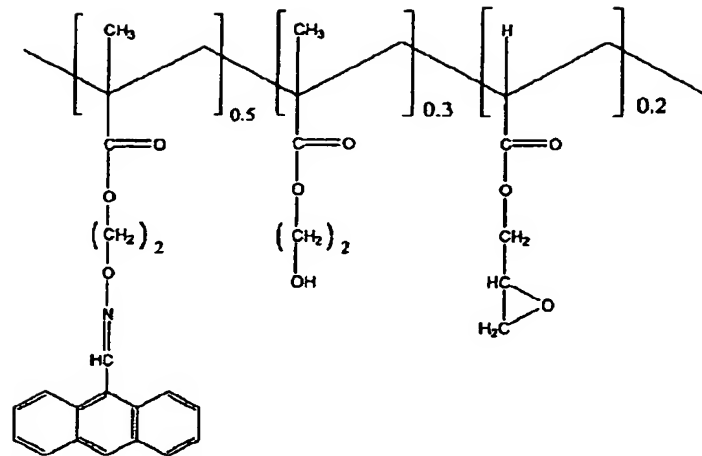
40 入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式【化16】のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:86%)。

【0051】

【化16】

15

16



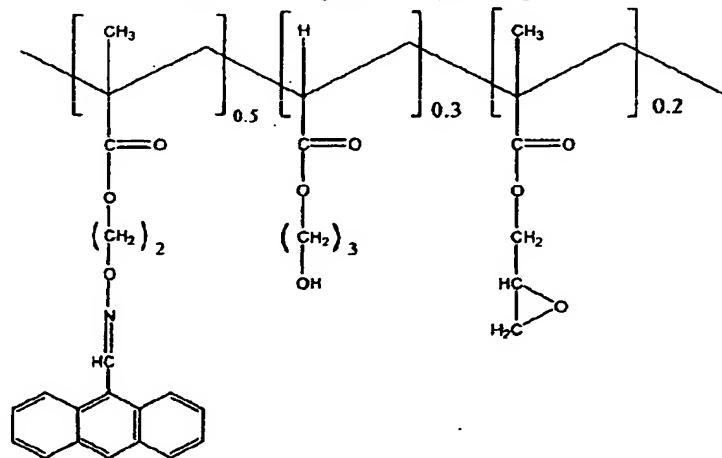
【0052】実施例5：ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]の製造

【0053】9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート単量体0.5モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g～3.0g*

*入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5～20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式[化17]のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:82%)。

【0054】

【化17】



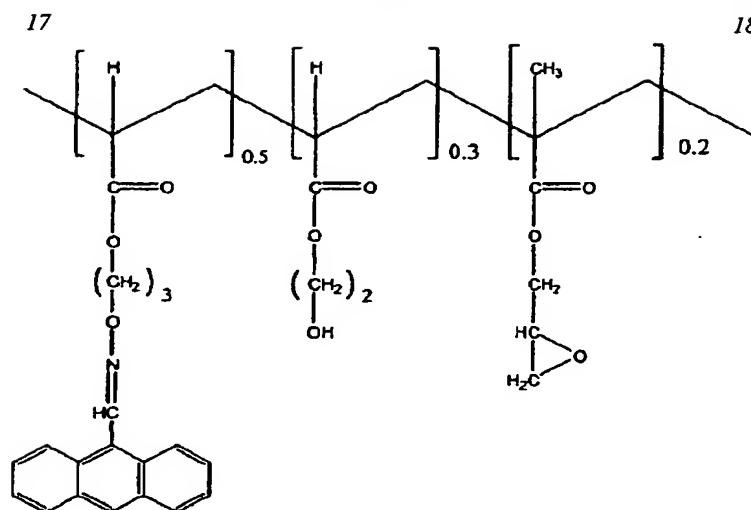
【0055】実施例6：ポリ[9-アントラセンメチルイミプロピルアクリレート(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]の製造

【0056】9-アントラセンメチルイミプロピルアクリレート単量体0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g～3.0g入れ

た後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5～20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式[化18]のようなポリ[9-アントラセンメチルイミプロピルアクリレート(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:79%)。

【0057】

【化18】



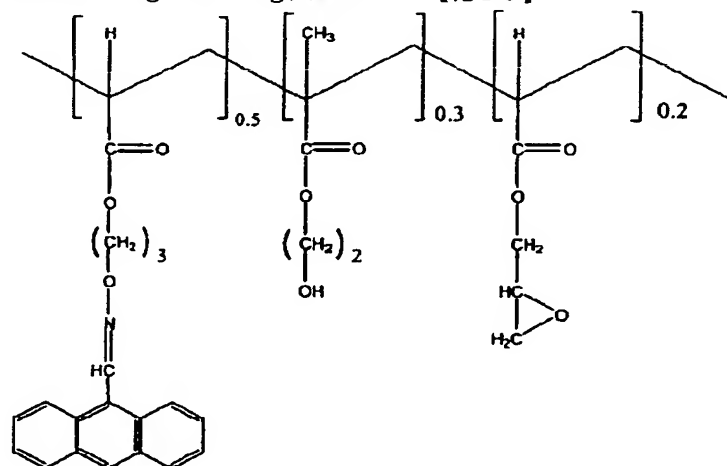
【0058】実施例7：ポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルアクリレート]の製造

【0059】9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート単量体0.5モル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート0.3モル、グリシジルアクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3.0g入れ*

*た後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式【化19】のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルアクリレート]の樹脂が得られる(収率:78%)。

【0060】

【化19】



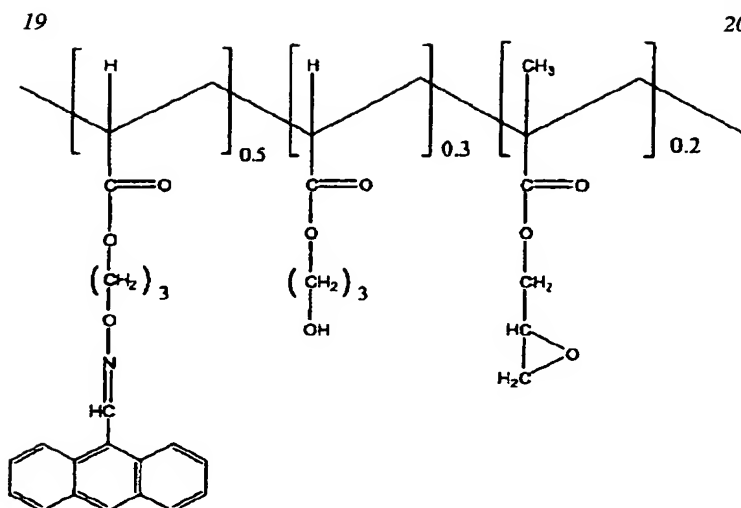
【0061】実施例8：ポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]の製造

【0062】9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート単量体0.5モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3.0g

入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式【化20】のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:74%)。

【0063】

【化20】



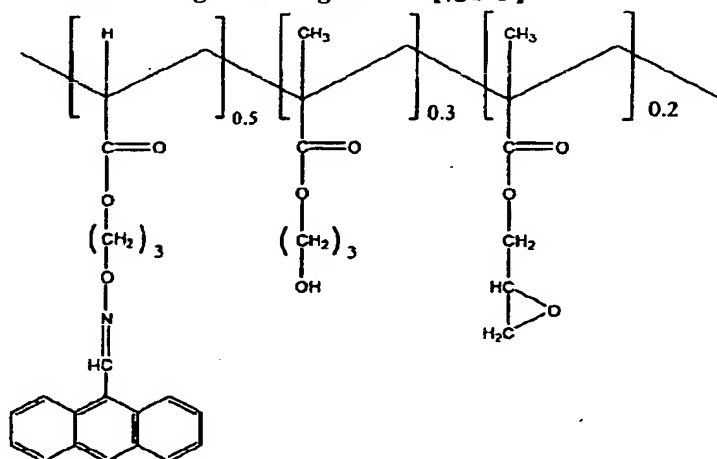
【0064】実施例9：ポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート(3-ヒドロキシプロピルメタクリレート)-グリシジルメタクリレート]の製造

【0065】9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート単量体0.5モル、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3.0g*

*入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式[化21]のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート(3-ヒドロキシプロピルメタクリレート)-グリシジルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:80%)。

【0066】

【化21】



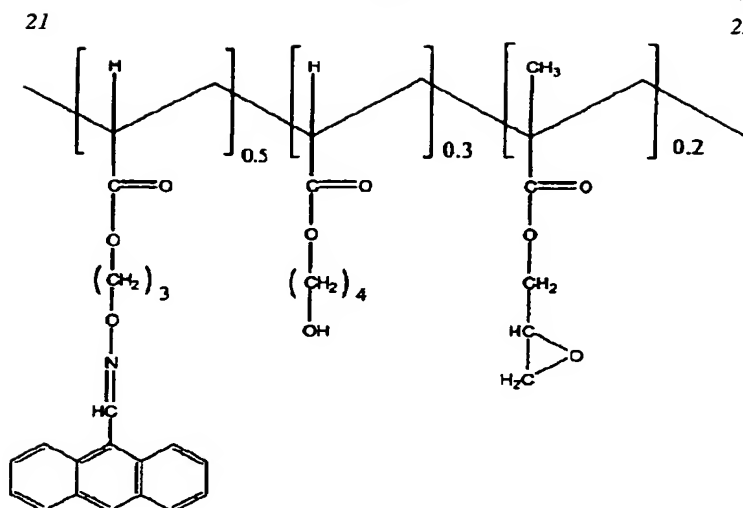
【0067】実施例10：ポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]の製造

【0068】9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート単量体0.5モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3.0g入れ

た後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式[化22]のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:76%)。

【0069】

【化22】



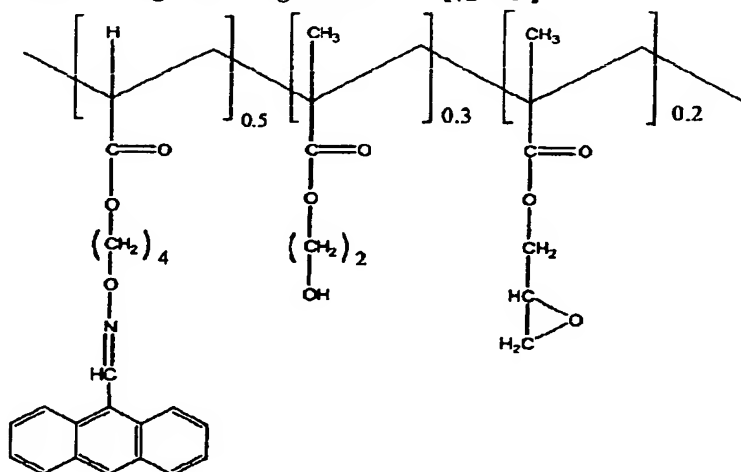
【0070】実施例11：ポリ[9-アントラセンメチルイミンプチルアクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメタクリレート]の製造

【0071】9-アントラセンメチルイミンプチルアクリレート単量体0.5モル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g～3.0g入れ*

*た後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5～20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式【化23】のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンプチルアクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:79%)。

【0072】

【化23】



【0073】実施例12：反射防止膜の製造

【0074】上記化学式【化3】の構造を有する実施例1ないし11により製造された重合体(樹脂)のいずれかと化学式【化4】の構造を有する重合体の中のいずれかをプロピレングリコールメチルエーテルアセタートの溶媒に溶解する。この溶液に、単独または前記アントラセン誘導体グループから選択されたいずれか1種以上の添加剤の0.1～30重量%を添加して完全に溶かす。続いて、この溶液を濾過してウェーハ上に塗布し、コーティングされたウェーハを、100～300℃で10～1000秒の間ハードベキングする。その後、形成された反射防止膜の上に、感光物質を塗布して超微細

パターンの形成工程を行う。

【0075】

【発明の効果】以上のように、本発明で用いた架橋剤は、重合体の形態で架橋反応において効率性が極大化されるように設計したので、第1の重合体の比率を調節することによって、有機反射防止膜のk値を自由に調節することが可能である。

【0076】また、本発明の反射防止膜樹脂は、重合体の自体が248nmの波長で吸収が起きるように吸光度が大きい発色団を有した単量体を含み、エポキシ基が含まれているので、架橋が可能である。

【0077】更に、本発明の反射防止膜樹脂は、ハイド

ロカーボン系の全ての溶媒に対して良好な溶解性を持っており、ハードベーク時にはいかなる溶媒でも溶解されない耐溶解性を持っている。更に、パターン形成時、アンダーカット及びフーチングがおきないだけで

なく、特にアクリレート系の高分子で形成されているので、エッチング時フォトリソ膜に比べて良好なエッチング速度を持つことによって、エッチング選択比を増加させた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テームト(参考)

/(C 0 8 F 220/36

C 0 8 F 220:26

220:26

220:32)

220:32)

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

5 7 4

(72) 発明者 ミン ホー ユン

大韓民国 ギュンギードー イーチョン
シ ジュンボードン スンキュン アパー
トメント 205-1102

(72) 発明者 キー ホー バイク

大韓民国 ギュンギードー イーチョン
シ ジュンボードン ダエウー アパー
トメント 203-402

(72) 発明者 ジャエ チャン ユン

大韓民国 ギュンギードー イーチョン
シ ダエワルーミュン サドンーリ ヒュ
ンダイ アパートメント 107-1304

F ターム(参考) 2H025 AA00 AB16 DA34

4J038 CG141 CH081 CH121 CH171

CH191 DB221 NA19

4J100 AL08P AL08Q AL08R BA03P

BA03Q BA16P BA20P BA27P

BC48P BC54Q CA05 DA55

DA61 JA01 JA43

5F046 PA07

(72) 発明者 ジュン スー リー

大韓民国 ギュンギードー イーチョン
シ プバルーエウブ シンハーリ サミク
アパートメント 103-302